


Heterocyclic compounds of the 1,4-divinylenebenzene series

Patent Number: DE3620825
 Publication date: 1987-12-23
 Inventor(s): SCHELLHAMMER CARL-WOLFGANG DR [DE]; SENG FLORIN DR [DE]
 Applicant(s): BAYER AG [DE]
 Requested Patent: DE3620825
 Application Number: DE19863620825 19860621
 Priority Number(s): DE19863620825 19860621
 IPC Classification: C07D231/12; C07D231/16; C07D233/61; C07D249/04; C07D249/08; D06L3/12; C07D249/06
 EC Classification: C07D231/16; C07D249/04; C07D521/00B1P1
 Equivalents: CH669789

Abstract

Compounds of the formula  where A and B are the remaining ring members of identical or different aromatic heterocycles, are highly suitable for the optical brightening (fluorescent whitening) of polyester fibres. The white effects achieved have a high level of brilliance and good light and chlorite fastness.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

Description

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel

worin A und B für die restlichen Ringglieder eines gleichen oder voneinander verschiedenen aromatischen Heterocyclus stehen, sowie deren Herstellung und Verwendung als optische Aufheller.

Geeignete, über Stickstoff gebundene Heterocyclen sind solche der Pyrazolol-1-, Imidazolyl-1-, 1,2,3-Triazolyl- 1- oder 1,2,4-Triazolol-1-Reihe, die durch weitere in der Chemie der optischen Aufheller übliche Substituenten substituiert sein können, wie z. B. Cl, C1-C4-Alkyl oder Phenyl.

Bevorzugte Verbindungen sind solche der Formel I, in der A und B für gleiche N-Heterocyclen stehen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel

worin R1 und R2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl und X für Wasserstoff oder Halogen stehen.

Geeignete Alkylreste sind insbesondere solche mit 1-4 C-Atomen. Geeignete Arylreste sind Phenylreste.

Als "Halogen" kommt insbesondere Cl in Betracht.

Man erhält die neuen Verbindungen in an sich bekannter Weise (vgl. DE-A 19 32 416) z. B. dadurch, dass man Terephthalaldehyd mit Verbindungen der Formel

worin Q für A bzw. B steht, in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel kondensiert, d. h. unter den

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3620825 A1

21 Aktenzeichen: P 36 20 825.6
22 Anmeldetag: 21. 6. 86
43 Offenlegungstag: 23. 12. 87

51 Int. Cl. 4:
C07D 231/12

C 07 D 231/16
C 07 D 233/61
C 07 D 249/04
C 07 D 249/08
D 06 L 3/12
// C07D 249/06

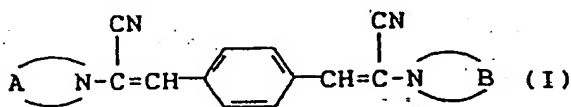
DE 3620825 A1

71 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

72 Erfinder:
Schellhammer, Carl-Wolfgang, Dr.; Seng, Florin, Dr.,
5060 Bergisch Gladbach, DE

54 Heterocyclische Verbindungen der 1,4-Divinylbenzol-Reihe

Verbindungen der Formel



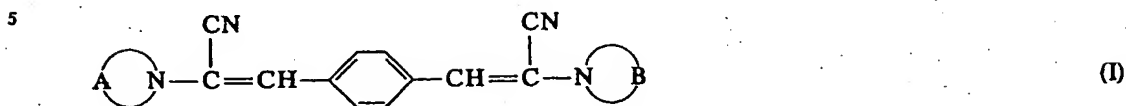
worin

A und B für die restlichen Ringglieder eines gleichen oder voneinander verschiedenen aromatischen Heterocyclus stehen, eignen sich hervorragend zum optischen Aufhellen von Polyesterfasern. Man erhält brillante Weißeffekte mit guter Licht- und Chloritbeständigkeit.

DE 3620825 A1

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel



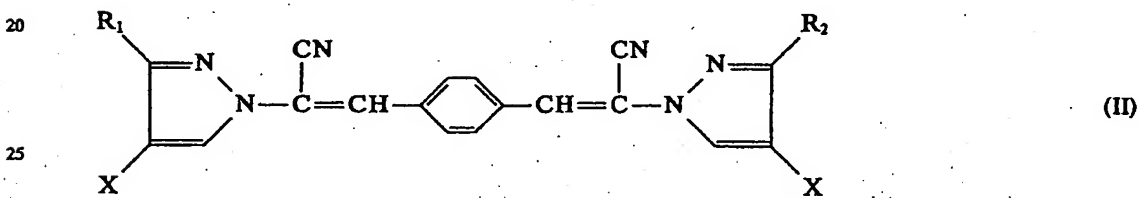
10 worin

A und B für die restlichen Ringglieder eines gleichen oder voneinander verschiedenen aromatischen Heterocyclus stehen.

15 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A und B gleichartig sind.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste A und B gemeinsam mit dem N-Atom einen Rest der Pyrazolyl-1-, Imidazolyl-1-, 1,2,3-Triazolyl-1- oder 1,2,4-Triazolyl-1-Reihe darstellen.

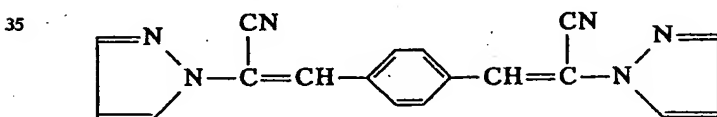
4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



25 worin

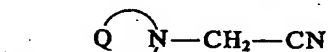
30 R₁ und R₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl und X für Wasserstoff oder Halogen stehen.

5. Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel



40

6. Verfahren der Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrile der Formel



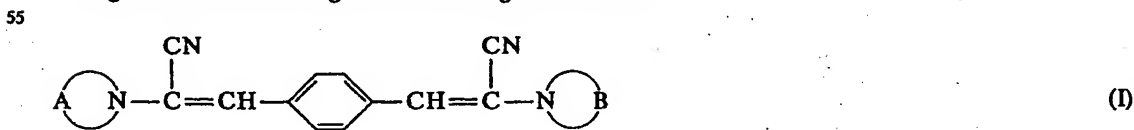
worin Q für A bzw. B steht,

mit Terephthalaldehyd in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln umsetzt.

50 7. Verfahren zum optischen Aufhellen von Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 1 verwendet.

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel



60 worin

A und B für die restlichen Ringglieder eines gleichen oder voneinander verschiedenen aromatischen Heterocyclus stehen,

65

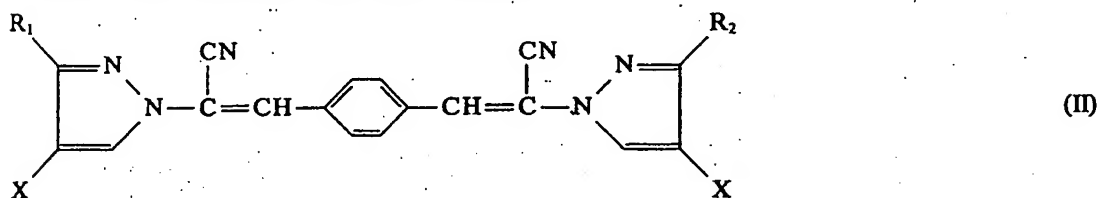
sowie deren Herstellung und Verwendung als optische Aufheller.

Geeignete, über Stickstoff gebundene Heterocyclus sind solche der Pyrazolyl-1-, Imidazolyl-1-, 1,2,3-Triazolyl-1- oder 1,2,4-Triazolyl-1-Reihe, die durch weitere in der Chemie der optischen Aufheller übliche Substituen-

ten substituiert sein können, wie z. B. Cl, C₁–C₄-Alkyl oder Phenyl.

Bevorzugte Verbindungen sind solche der Formel I, in der A und B für gleiche N-Heterocyclen stehen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel



worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl und X für Wasserstoff oder Halogen stehen.

Geeignete Alkylreste sind insbesondere solche mit 1–4 C-Atomen. Geeignete Arylreste sind Phenylreste.

Als "Halogen" kommt insbesondere Cl in Betracht.

Man erhält die neuen Verbindungen in an sich bekannter Weise (vgl. DE-A 19 32 416) z. B. dadurch, daß man Terephthalaldehyd mit Verbindungen der Formel



worin Q für A bzw. B steht,

in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel kondensiert, d. h. unter den Bedingungen der sogenannten Knoevenagel-Reaktion.

Die Kondensation wird zweckmäßigerweise in geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. in Alkoholen, Glykolen oder Glykolethern, durchgeführt.

Als Kondensationsmittel kommen in Betracht: NaOH, KOH, NaOCH₃ oder Piperidin.

Gelegentlich empfiehlt es sich auch, die Reaktion unter den Bedingungen der Perkin-Reaktion durchzuführen, d. h. in Essigsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid/Natriumacetat bei Temperaturen von 20°C bis Siedetemperatur des Acetanhydrids bzw. des gegebenenfalls anwesenden inerten Lösungsmittels, wie z. B. Toluol. Im letztgenannten Fall wird zweckmäßigerweise das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert.

Die als Reaktionspartner verwendeten Verbindungen der Formel III sind bekannt bzw. nach bekannten Methoden leicht zugänglich. Vorteilhafterweise gewinnt man diese Verbindungen durch Erhitzen von Acetamiden der Formel



mit P₂O₅, POCl₃, SOCl₂ oder COCl₂.

In einigen Fällen gelingt es auch, geeignete Heterocyclen direkt mit Chlor- oder Bromacetonitril umzusetzen. Schließlich erhält man die Verbindungen III durch Umsetzung von Chlormethylverbindungen der Formel



mit Alkalicyaniden in an sich bekannter Weise.

Die neuen Divinylbenzole I sind kristalline Substanzen, die in Lösung (z. B. DMF) nur mäßig fluoreszieren. Die Fluoreszenz entwickelt sich erst voll nach dem Aufziehen auf das Fasermaterial, worunter vorzugsweise Polyesterfasern zu verstehen sind.

Die Anwendung der neuen Aufheller erfolgt nach den üblichen Färbemethoden, wobei das Thermosolierverfahren besonders hervorzuheben ist. Auch die Einarbeitung in Spinnmassen ist möglich.

Die mit den neuen Divinylbenzolen erzielten Weißeffekte sind sehr lichtecht und beständig gegenüber einer Chloritbleiche.

Im Vergleich zu vorbekannten Aufhellern des gleichen Typs (vgl. zum Beispiel DE 11 12 072 und EP 64 303), die an Stelle des Heterocyclen einen Benzolrest aufweisen und die charakteristischen Nitrilgruppen in den "externen" Benzolringen tragen, zeichnen sich die neuen Verbindungen durch ihre leichtere Thermosolierbarkeit und/oder eine verbesserte Licht- und Chloritechtheit aus.

Beispiel 1

α,α'-(1,4-Phenyldimethylen)-bis-1-pyrazolylacetonitril

9,8 g 1-Pyrazolylacetonitril und 6,2 g Terephthalaldehyd werden in 300 ml Äthanol mit 16,6 g 30%iger Natriummethylatlösung versetzt. Die Temperatur der Mischung steigt dabei von 18° auf 30°C. Man rührt 5 Stunden bei Raumtemperatur, neutralisiert dann mit 5,5 ml Eisessig, rührt weitere 2 Stunden und saugt ab. Man erhält 11,7 g gelbe Kristalle, die nach dem Umlösen aus Chlorbenzol/Tonsil bei 190°–191°C schmelzen.

$\nu_{\max} = 27\,600\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\max} = 362\text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 40\,800$

Das verwendete 1-Pyrazolylacetonitril wurde folgendermaßen hergestellt: 25 g 1-Pyrazolylacetamid [R. G. Jones et al., J. org. Chem. 19, 1432 (1954)] und 100 ml Phosphoroxychlorid werden 30 Minuten rückfließend gekocht. Man destilliert das überschüssige Phosphoroxychlorid im Vakuum ab und rührt den Rückstand in Wasser ein. Bei Temperaturen unter 30° wird mit Natronlauge auf pH 10 gestellt. Dann schüttelt man dreimal mit Methylenchlorid aus. Die vereinigten Methylenchloridextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es verbleiben 17,4 g eines dunklen Öls, das bei 8 mm Hg bei 111°–113° C siedet, $n_D^{20} = 1,4972$.

Beispiel 2

α,α' -(1,4-Phenyldimethylen)-bis-4-chlor-1-pyrazolylacetonitril

Analog wie in Beispiel 1 erhält man aus 4-Chlor-1-pyrazolylacetonitril und Terephthalaldehyd eine Verbindung vom F. 266°–267° C.

$\nu_{\max} = 27\,450\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\max} = 364,3\text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 45\,300$

Das 4-Chlor-1-pyrazolylacetonitril wurde folgendermaßen synthetisiert: 20,5 g 4-Chlorpyrazol und 43,4 g Benzolsulfonsäureglykonitrilester sowie 11,6 g Soda werden in 200 ml Methyl-äthylketon verrührt, bis kein Kohlendioxid mehr abgespalten wird. Dann kocht man die Reaktionsmischung noch 20 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen und Absaugen vom Salz wird eingeeengt und destilliert. $K_{p12} = 134^\circ - 137^\circ\text{ C}$. Die Ausbeute beträgt 13 g.

Beispiel 3

α,α' -(1,4-Phenyldimethylen)-bis-3-methyl-1-pyrazolylacetonitril

2,7 g Terephthalaldehyd und 7,3 g 3-Methyl-1-pyrazolylacetonitril werden in 50 ml Äthanol gelöst und mit 10 ml 50%iger Kalilauge versetzt. Es erfolgt eine exotherme Reaktion, und ein Niederschlag fällt aus. Nach 4 Stunden wird mit Essigsäure angesäuert und abgesaugt. Man erhält 4 g gelbe Kristalle, die nach dem Umlösen aus Chlorbenzol/Tonsil bei 203°–205° C schmelzen.

$\nu_{\max} = 27\,050\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\max} = 369,7\text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 40\,500$

Die Synthese des 3-Methyl-1-pyrazolylacetonitrils erfolgte auf folgendem Weg: Eine Mischung von 82,1 g 3-Methylpyrazol, 90,6 g Chloracetonitril, 100,8 g Natriumhydrogencarbonat und 500 ml Methyl-ethylketon wird 31 Stunden rückfließend gekocht. Man saugt vom abgeschiedenen Salz ab und engt ein. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Das gewünschte Nitril geht bei 13 mm Jg bei 110°–123° über.

Beispiel 4

α,α' -(1,4-Phenyldimethylen)-bis-3-phenyl-1-pyrazolylacetonitril

1,35 g Terephthalaldehyd und 4,6 g 3-Phenyl-1-pyrazolylacetonitril werden in 25 ml Äthanol gelöst und mit 5 Tropfen 50%iger Kalilauge versetzt. Es setzt eine exotherme Reaktion ein, und ein gelber Niederschlag fällt aus. Man rührt noch 4 Stunden nach, säuert dann mit Essigsäure an und saugt ab. Dabei werden 3,6 g gelbe Kristalle erhalten, die nach dem Umlösen aus Chlorbenzol/Tonsil bei 260°–262° C schmelzen.

$\nu_{\max} = 26\,200\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\max} = 381,7\text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 43\,000$

Das 3-Phenyl-1-pyrazolylacetonitril wurde folgendermaßen hergestellt:

50,4 g 3-Phenyl-1-pyrazolylacetamid [R. G. Jones et al., J. org. Chem. 19, 1432 (1954)] werden in 500 ml Chlorbenzol mit 71 g Phosphorpentoxid versetzt. Die Mischung wird 2 Stunden rückfließend gekocht. Man versetzt dann bei Raumtemperatur vorsichtig mit 400 ml Wasser und saugt vom abgeschiedenen Material ab. Im Filtrat werden Chlorbenzol und wäßrige Phase getrennt. Nach dem Einengen des Chlorbenzols verbleibt ein Öl, das bei Stehen kristallin erstarrt.

Ausbeute 34,9 g vom F. 55°–60° C. Es handelt sich um das gewünschte Nitril.

Beispiel 5

α,α' -(1,4-Phenyldimethylen)-bis-1-(1,2,3-triazolyl)-acetonitril

2,7 g Terephthalaldehyd, 1,6 g wasserfreies Natriumacetat und 4,8 g 1-(1,2,3-Triazolyl)-acetonitril werden in 30 ml Essigsäureanhydrid 6½ Stunden rückfließend gekocht. Anschließend wird abgekühlt, und der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt. Nach dem Anrühren des Niederschlages in 30 ml Wasser hinterbleiben 4,6 g blaßgelbe Kristalle, die nach dem Umlösen aus N,N-Dimethylformamid bei 182°–184° C schmelzen.

$\nu_{\max} = 28\,710\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\max} = 368,3\text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 39\,000$

Beispiel 6

α,α' -(1,4-Phenyldimethylen)-bis-1-imidazolylacetonitril

1,35 g Terephthalaldehyd und 3,2 g 1-Imidazolylacetonitril werden in 30 ml Essigsäureanhydrid für 2 Minuten zum Sieden erhitzt. Das nach dem Abkühlen ausgefallene Material wird abgesaugt und mit Essigsäureäthylester gewaschen. Man erhält 2,2 g gelbe Kristalle, die nach dem Umlösen aus 1,2-Dichlorbenzol bei 251°–253°C schmelzen.

$\nu_{\max} = 28\,500\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\max} = 350,3\text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 33\,500$

Die Synthese des verwendeten Nitrils erfolgte folgendermaßen:

170 g Imidazol, 145,5 g Soda, 7,5 g Natriumjodid, 208 g Chloracetonitril und 1,5 l Aceton werden 10 Stunden rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wird vom Kochsalz abgesaugt, das Filtrat wird eingengt. Der Rückstand wird destilliert. $K_{p0,35} = 116^\circ - 120^\circ\text{C}$. Ausbeute 165 g.

Beispiel 7

α,α' -(1,4-Phenyldimethylen)-bis-1-(1,2,4-triazolyl)-acetonitril

0,65 g Terephthalaldehyd und 1,6 g 1-(1,2,4-Triazolyl)-acetonitril werden in 10 ml Äthanol mit 0,5 g Piperidin 5 Minuten kocht. Man versetzt dann mit 20 ml Wasser und saugt am nächsten Tag die abgeschiedenen Kristalle ab. Sie schmelzen nach dem Umlösen aus Butanol bei 229–231°C.

$\nu_{\max} = 28\,800\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\max} = 367,3\text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 39\,000$

- Leerseite -